

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO
10/06/918
02/06/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月 9日

出願番号

Application Number:

特願2001-033042

ST.10/C]:

[JP2001-033042]

出願人

applicant(s):

王子製紙株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2002年 1月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3113063

【書類名】 特許願

【整理番号】 01P02006

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社
尼崎研究センター内

【氏名】 珠久 茂和

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社
尼崎研究センター内

【氏名】 松本 彩子

【特許出願人】

【識別番号】 000122298

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

【代表者】 大國 昌彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003850

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の一方の面に、電子供与性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録層を少なくとも有する感熱記録体において、感熱記録層側の最外層が平滑な面を有する基材から転写された層であり、かつサーマルヘッドにより $80 \text{ mJ} / \text{mm}^2$ のエネルギーで感熱記録層側から記録された記録部の光波干渉式顕微鏡（J I S B 0 6 5 1 - 1973 に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（J I S B 0 6 0 1 - 1982 に基づく）が $0.15 \sim 0.50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする感熱記録体。

【請求項 2】 最上層の未記録部の光波干渉式顕微鏡（J I S B 0 6 5 1 - 1973 に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（J I S B 0 6 0 1 - 1982 に基づく）が $0.15 \sim 0.50 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の感熱記録体。

【請求項 3】 最外層が、水性樹脂を含有する保護層である請求項 1 または 2 記載の感熱記録体。

【請求項 4】 平滑な面を有する基材の光波干渉式顕微鏡（J I S B 0 6 5 1 - 1973 に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（J I S B 0 6 0 1 - 1982 に基づく）が、 $0.05 \sim 0.50 \mu\text{m}$ である請求項 1、2 または 3 記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

紙、合成紙、またはプラスチックフィルムなどからなる支持体の片面上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録体を記録媒体として用いた記録装置はコンパクトで、しかも安価であり、かつ保守が

容易であるため、ファクシミリ、自動券売機、科学計測器等の記録用媒体としてだけでなく、POSラベル、CAD、CRT医療画像用などの各種プリンター、プロッターの出力媒体として広く使用されている。

【0003】

その中で記録画像の均一性、高解像度が必要なCRT医療計測用の画像プリンターおよび、寸法安定性、細線記録に必要なCADプロッターには複層構造を有する合成紙や、必要に応じて無機顔料を含有する2軸延伸した熱可塑性樹脂フィルムが使用されている。そして、用途の多様化にともない、銀塩写真に匹敵するような表面光沢性、記録画質および記録走行性に優れた感熱記録体への要望が高まっている。

【0004】

最外層が、平滑な面から転写された層からなる感熱記録体が、特開平8-90907号公報、特開平9-142020号公報、特開2000-71617号公報に記載されているが、記録後の記録部の表面光沢が著しく低下し、見た目の記録画質が不鮮明になる問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、記録走行性と記録画質に優れた感熱記録体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

支持体の一方の面に、電子供与性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録層を少なくとも有する感熱記録体において、感熱記録層側の最外層を平滑な面を有する基材から転写させて形成し、かつサーマルヘッドにより 80 mJ/mm^2 のエネルギーで感熱記録層側から記録された記録部の光波干渉式顕微鏡（JIS B 0651-1973に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）が $0.15\sim0.50\text{ }\mu\text{m}$ 以上とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明は、支持体の一方の面に、電子供与性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録層を少なくとも有する感熱記録体において、感熱記録層側の最外層が平滑な面を有する基材から転写された層であり、かつサーマルヘッドにより 80 mJ/mm^2 のエネルギーで感熱記録層側から記録された記録部の光波干渉式顕微鏡（J I S B 0 6 5 1-1973に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（J I S B 0 6 0 1-1982に基づく）が $0.15 \sim 0.50 \mu\text{m}$ であることを特徴とし、自乗平均平方根粗さが $0.15 \mu\text{m}$ になると記録部にヒビ割れが発生する恐れがあり、また $0.50 \mu\text{m}$ を超えると均一な記録面質が得られない恐れがあり、特に $0.20 \sim 0.40 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0008】

サーマルヘッドにより 80 mJ/mm^2 の高エネルギーで記録された記録部の光波干渉式顕微鏡（J I S B 0 6 5 1-1973に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（J I S B 0 6 0 1-1982に基づく）が $0.15 \sim 0.50 \mu\text{m}$ とするには、最外層を形成するための塗液が少なくとも水性樹脂を含有する水性塗液である場合は、形成された最外層の水分を2%以下にしたり、最外層中の水性樹脂に対する架橋剤を水性接着剤に対して1～20重量%程度添加して耐熱性を高めるなどの方法があり、特に最外層の厚さを $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度にするのが好ましい。

【0009】

最外層としては、水性樹脂を含有し、平滑な面を有する基材から転写された保護層が好ましい。特に、保護層を有する感熱記録体の未記録部の光波干渉式顕微鏡（J I S B 0 6 5 1-1973に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（J I S B 0 6 0 1-1982に基づく）が $0.15 \sim 0.50 \mu\text{m}$ の保護層を設けるのが好ましい。 $0.15 \mu\text{m}$ 未満になると記録時にスティッキングが発生する恐れがある。

【0010】

転写された最外層を得るための平滑な面としては、例えば光波干渉式顕微鏡（J I S B 0 6 5 1-1973に準ずる）により測定された平滑な面の自乗平均平方

根粗さ（J I S B 0601-1982に基づく）が、0.05～0.50 μ m が好ましい。平滑な面の自乗平均平方根粗さが0.05 μ m 未満になると、最外層が平滑な面から均一に剥離できない恐れがあり、また0.50 μ m を越えると最外層の未記録部および記録部の光沢性が低下して、記録画質が不鮮明になる恐れがあり、0.08～0.20 μ m 程度が、より好ましい。

【0011】

かかる平滑な面を有する基材としては、ポリエチレン（P E）フィルム、ポリプロピレン（P P）フィルム、ポリスチレン（P S）フィルム、ポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルムなどの樹脂フィルム、および鏡面メッキされた金属ドラムなどが挙げられる。なかでも、樹脂フィルムが好ましく、その厚さとしては10～50 μ m 程度が好ましい。樹脂フィルム面の自乗平均平方根粗さ（J I S B 0601-1982に基づく）を0.05～0.50 μ m とするには、樹脂フィルム中に顔料を内添させるか、あるいはアンカーコート層を設けるなどして得られる。

【0012】

本発明の感熱記録体の好ましい構成としては、最外層である水性樹脂を含有する保護層、接着剤を主成分とする接着剤層、感熱記録層および支持体を順次有する感熱記録体、および、最外層である水性樹脂を含有する保護層、感熱記録層、接着剤を主成分とする接着剤層および支持体を順次有し感熱記録体である。特に、上記構成の感熱記録体の感熱記録層と接着剤層との間に、水性樹脂を含有する中間層を有するものが好ましい。

【0013】

接着剤層と接する層が保護層または中間層の場合は、接着剤層と接する側の保護層または中間層の王研式平滑度が7000秒以上であり、かつ自乗平均平方根粗さ（J I S B 0601-1982に基づく）が0.45 μ m 以下であることが好ましい。

【0014】

接着剤層と接する層が支持体の場合は、支持体の王研式平滑度が400秒以上であり、かつ自乗平均平方根粗さ（J I S B 0601-1982に基づく）が1.0

0 μ m以下であることが好ましい。

【0015】

接着剤層と接する層が感熱記録層の場合は、粘着剤層と接する側の感熱記録層の玉研式平滑度が1000秒以上であり、かつ自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）が0.80 μ m以下であることが好ましい。

【0016】

最外層は、例えば平滑な面を有する樹脂フィルム的一方の面に接触して形成される層である。最外層としては、感熱記録層、無溶剤系の電子線硬化性化合物に電子線を照射して硬化された保護層、および水性樹脂を含有する保護層等がある。

【0017】

かかる最外層を有する感熱記録体は、例えば平滑な面を有する樹脂フィルム的一方の面に保護層、感熱記録層、中間層および電子線硬化性化合物を主成分とする接着剤層を順次設け、別に支持体的一方の面に接着剤層面を密着させ、電子線を照射した後、樹脂フィルムみのを最外層面から剥離したり、あるいは平滑な面を有する樹脂フィルム的一方の面に保護層および電子線硬化性化合物を主成分とする接着剤層を順次設け、別に支持体上に感熱記録層および中間層を順次設け、中間層面と接着剤層面を密着させ、電子線を照射した後、平滑な面を有する樹脂フィルムのみを最外層面から剥離するなどして得られる。

【0018】

保護層は、例えば水を媒体し、水性樹脂、および必要により下記の助剤と共に混合攪拌して得られ保護層用塗液を平滑な面を有する基材面に乾燥後の塗布量が0.5~5 g/m²程度、特に好ましくは0.5~2 g/m²程度となるように塗布乾燥することにより得られる。

【0019】

保護層用塗液中に含有される水性樹脂としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カ

ルボキシル基変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等が挙げられる。水性樹脂の使用量は、保護層の固形量に対し 30～95 部重量％程度が好ましい。

【0020】

また、助剤としては、例えばジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、アルギン酸塩、脂肪酸金属塩等の界面活性剤類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス、ステアリルリン酸エステル塩等の滑剤類、カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、焼成クレー、酸化チタン、珪藻土、無定形シリカ等の顔料類、グリオキザール、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂、メラミン樹脂、ホウ酸、ホウ砂などの架橋剤類、着色染料類、蛍光染料類が挙げられる。

【0021】

接着剤層は、例えばアクリル樹脂系、合成ゴム系、天然ゴム系の粘着剤を主成分とする水系または有機溶剤系の接着剤層用塗液を乾燥後の塗布量が $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ となるように塗布乾燥して設けたり、あるいは電子線硬化性化合物を主成分とする粘着剤層用塗液を $0.5 \sim 5.0 \text{ m}^2$ となるように塗布した塗布面と、平滑な面に形成された感熱記録層面または中間層面とを密着させた後、電子線を照射して電子線硬化性化合物を硬化することにより得られる。電子線硬化性化合物を主成分とする接着剤層用塗液の方が均一に密着されるので、好ましい。

【0022】

接着剤層中に顔料を含有させることにより記録画質がより高められ、好ましい。含有される顔料の一次粒子の平均粒子径としては $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満では記録画質を高める効果が低く、また $3 \mu\text{m}$ を超えると最外層側の接着剤層への転写性および記録画質が低下する恐れがある。

【0023】

接着剤層中に含有される顔料の形状としては、球状、針状、板状、柱状、あるいは無定形状であってもよい。かかる顔料の具体例としては、例えばカオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、焼成クレー、酸化チタン、珪藻土、シリカ、硫酸バリウム等が挙げられる。かかる接着剤層中の顔料量としては、接着剤層に対して2～30重量%程度が好ましい。

【0024】

接着剤層用塗液中に含有される電子線硬化性化合物としては、例えばエチレン性不飽和結合を1つ以上有するモノマーまたはプレポリマーである。かかるモノマーとしては、例えばN-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、スチレン、アクリルアミド、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、カプロラクトン付加物のアクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレートなどの単官能モノマー、

【0025】

ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（ペンタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジアクリレートなどの複官能モノマー等が挙げられる。

【0026】

また、プレポリマーとしては上記モノマーからなるプレポリマーが挙げられる

。かかるモノマー及びプレポリマーは、二種以上をそれぞれ混合して使用することもできる。

【0027】

電子線硬化性化合物を含有する接着剤層用塗液は、例えば電子線硬化性化合物および顔料とからなる組成物をスリーロールミル、サンドミル、ペイントコンディショナーおよび超音波分散機等を用いて調製される。

【0028】

電子線照射に用いられる電子線加速器としては、特にその方式に限定はなく、例えばエレクトロカーテン方式、スキヤニング方式などの電子線照射装置を使用することができる。これらの中でも比較的安価で大出力の得られるエレクトロカーテン方式のものが有効に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は、30～300KV程度である。

【0029】

支持体としては、例えばポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料を加熱混練し、ダイから押し出し、縦方向に延伸したものの両面にポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料からなるフィルムを片面当たり1～2層積層し、横方向に延伸して半透明化あるいは不透明化して製造される合成紙、およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂単独または混合物を加熱混練し、ダイから押し出し2軸延伸して得られたフィルム、これらの樹脂に白色無機顔料を混合し、2軸延伸した不透明フィルムのほか、上質紙、中質紙、中性紙、再生紙、塗工紙などのパルプ繊維から製造されたものが使用できる。支持体の坪量としては、20～250g/m²程度である。

【0030】

電子供与性化合物と電子受容性化合物を有する感熱記録方式としては、例えばロイコ染料と呈色剤との組合せ、ジアゾニウム塩とカプラーとの組合せ、キレート化合物と鉄、コバルト、銅など遷移元素との組合せ、イミノ化合物と芳香族イソシアネート化合物との組合せ等が挙げられるが、ロイコ染料と呈色剤との組合せが発色濃度に優れるため、好ましく用いられる。以下、電子供与性化合物であるロイコ染料と電子受容性化合物である呈色剤との組合せからなる感熱記録体に

ついて詳細に述べる。

【0031】

感熱記録層に含有されるロイコ染料としては特に限定されなが、例えば各種公知のものが使用可能である。かかるロイコ染料の具体例としては、例えば3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、ローダミン(o-クロロアニリノ)ラクタム、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等が挙げられる。

【0032】

呈色剤の具体例としては、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニル

スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、3,4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、2,4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール等のフェノール性化合物、N,N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物 N-p-トリルスルホニル-N'-3-(p-トリルスルホニルオキシ)フェニルウレア、p-トリルスルホニル-p-アミノフェノール、N-(p-トリルスルホニル)-N'-(p-トリル)ウレア等の分子内に-SO₂NH-結合を有するもの、p-クロロ安息香酸亜鉛、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸亜鉛等の芳香族カルボン酸の亜鉛塩等が挙げられる。

【0033】

本発明において、感熱記録層中のロイコ染料と呈色剤の使用比率は用いられるロイコ染料、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料1重量部に対して呈色剤1~10重量部、好ましくは1~5重量部程度使用するのが好ましい。

【0034】

感熱記録層中には必要に応じて下記の如き増感剤、保存性改良剤などを添加することもできる。増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、テレフタル酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、イソフタル酸ジブチルエステル、2-ナフチルベンジルーエーテル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(β-ナフトキシ)エタン、炭酸ジフェニル、p-ベンジルピフェニルなどが挙げられる。

【0035】

保存性改良剤としては、例えば2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチルデンビス(6-tert-ブチ

ル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのヒンダードフェノール類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤などが挙げられる。増感剤および保存性改良剤は、一般にロイコ染料1重量部に対して各々0.1~4重量部程度含有するのが好ましい。

【0036】

感熱記録層は、例えば水を分散媒として、サンドミル、アトライダーおよびボールミルなどの粉碎機によりロイコ染料、呈色剤および必要により増感剤、保存性改良剤等とを一緒にまたは別々に平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下となるように粉碎した後、接着剤、および下記の助剤などを添加して調製された感熱記録層用塗液を支持体上に乾燥後の塗布量が $3\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 程度、塗布乾燥して形成される。

【0037】

感熱記録層用塗液中に含有される接着剤としては、例えば上記の保護層用塗液に含有される水性樹脂が使用される。接着剤の使用量は、感熱記録層の固形量に対し8~35部重量%程度が好ましい。また、助剤としては、例えば上記の保護層用塗液に含有される助剤が使用できる。

【0038】

感熱記録層の地肌カブリを防止すると共に記録部の保存性を高めるために、水性樹脂を含有する中間層が形成されるが、水性樹脂は保護層中に含有される水性樹脂の中から適宜選択して使用することができる。これらの中でも成膜性に優れた完全(部分)ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコールおよびカゼインが好ましい。

【0039】

中間層は、水性樹脂が溶解、または分散された塗液を乾燥後の塗布量が1~5

g/m^2 程度となるように塗布乾燥して形成するのが好ましい。また、塗液中には必要により保護層用塗液中に添加し得る助剤を含有させることもできる。

【0040】

各層を形成するための各塗液は、カーテンコーター、グラビアコーター、ブレードコーター、リップコーター、バーコーターなどの各種公知のコーターにより塗布される。

【0041】

更に、記録感度と記録画質を高めるために支持体と感熱記録層の間に吸油性顔料または有機中空粒子を主成分とした下塗り層を設けたり、支持体の裏面側に保護層、粘着剤層、磁気記録層等を設けることも可能である。また、その他の感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0042】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。なお、特に断らない限り例中の部及び％は、それぞれ重量部及び重量％をあらわす。

【0043】

〔実施例1〕

・A液調製

3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20部、ポリビニルアルコールの10%水溶液5部および水20部からなる組成物をウルトラビスコミルで平均粒径が $1.3\mu m$ となるように分散してA液を得た。

【0044】

・B液調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン50部、ポリビニルアルコールの10%水溶液5部および水70部からなる組成物をウルトラビスコミルで平均粒径が $1.3\mu m$ となるように分散してB液を得た。

【0045】

・感熱記録層用塗液の調製

A液30部、B液90部、炭酸カルシウムの60%スラリー52部、ポリビニルアルコールの10%水溶液40部、スチレン-ブタジエン系ラテックス（商品名：L-1537、固形濃度50%、旭化成工業社製）28部、ステアリン酸アミド（商品名：ハイミクロンG-270、固形濃度20%、中京油脂社製）11部、ステアリン酸亜鉛（商品名：ハイドリンZ-7-30、固形濃度30%、中京油脂社製）13部および水82部からなる組成物を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

【0046】

・中間層用塗液の調製

カオリン（商品名：UW-90、エンゲルハード社製）の60%スラリー70部、けい素変性ポリビニルアルコール（商品名：R-1130、クラレ社製）の10%水溶液180部および水150部からなる組成物を混合攪拌して中間層用塗液を得た。

【0047】

・接着剤層用塗液の調製

電子線硬化性化合物としてε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート（商品名：カヤラッドDPCA-60、日本化薬社製）100部、平均粒子径1.5μmの球状シリカ10部をスリーロールミルで分散して接着剤層用塗液を得た。

【0048】

・保護層用塗液の調製

アクリル樹脂エマルジョン（商品名：パリアスターB-1000、固形濃度20%、三井化学社製）220部、ケイ素変性ポリビニルアルコールの10%水溶液60部、平均粒子径0.8μmのカオリン（商品名：UW-90、エンゲルハード社製）の60%スラリー75部、ステアリン酸エステルカリウム塩（商品名：ウーポール1800、固形濃度35%、松本油脂製薬社製）10部、ポリアミドアミン・エピクロルヒドリンの25%水溶液5部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液10部および水100部からなる組成物を混合攪拌して保護層用塗液を得た。

【 0 0 4 9 】

・ 感熱記録体の作製

支持体としての合成紙（商品名：ユポ F P G - 8 0、王子油化合成紙社製）の片面に、感熱記録層用塗液および中間層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が 8.0 g/m^2 、 3.0 g/m^2 となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して、感熱記録層および中間層を形成した後、スーパーカレンダー処理して、更にその上に接着剤層用塗液の塗布量が 3.0 g/m^2 となるように塗布し接着剤層塗布面を形成した。これとは別に平滑な面を有する基材として自乗平均粗さが $0.11 \mu\text{m}$ である厚さ $40 \mu\text{m}$ の P E T フィルム（保護層用塗液を塗布する直前にコロナ放電処理あり）のアンカーコート層上に、保護層用塗液を乾燥後の塗布量が 1.0 g/m^2 となるようにバー塗工方式で塗布乾燥後スーパーカレンダー処理して、接着剤層塗布面と保護層面とを密着させ、P E T フィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器（E S I 社製）により加速電圧 175 K V 、吸収線量 4.0 M r a d の電子線を照射して接着剤層を硬化させた後、P E T フィルムと保護層との間を剥離して感熱記録体を得た。

【 0 0 5 0 】

〔実施例 2〕

実施例 1 の感熱記録体の作製において、感熱記録体を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 5 1 】

・ 感熱記録体の作製

合成紙（商品名：ユポ F P G - 8 0、王子油化合成紙社製）の片面に、感熱記録層用塗液および中間層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が 8.0 g/m^2 、 3.0 g/m^2 となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して、感熱記録層および中間層を形成した後、スーパーカレンダー処理して、これとは別に平滑な面を有する基材として自乗平均粗さが $0.11 \mu\text{m}$ である厚さ $40 \mu\text{m}$ の P E T フィルム（保護層用塗液を塗布する直前にコロナ放電処理あり）のアンカーコート層上に、保護層用塗液を乾燥後の塗布量が 1.0 g/m^2 となるようにバー塗工方式で塗布乾燥後スーパーカレンダー処理して、更にその上に接着剤層用塗液の塗

布量が 3.0 g/m^2 となるように塗布し接着剤層塗布面を形成した。次に、接着剤層層塗布面と前述の中間層面とを密着させ、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧 175 KV 、吸収線量 4.0 Mrad の電子線を照射して接着剤層を硬化させた後、PETフィルムと最外層との間を剥離して感熱記録体を得た。

【0052】

〔実施例3〕

実施例1の感熱記録体の作製において、感熱記録体を以下のように作製した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0053】

・感熱記録体の作製

自乗平均粗さが $0.08 \mu\text{m}$ である厚さ $20 \mu\text{m}$ のPETフィルム（顔料練り込み、保護層用塗液を塗布する直前にコロナ放電処理あり）上に、保護層用塗液、感熱記録層用塗液および中間層用塗液を、乾燥後の塗布量がそれぞれ 3.0 g/m^2 、 8.0 g/m^2 、 3.0 g/m^2 なるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理した。これとは別に合成紙（商品名：ユポFPG-80、王子油化合成紙社製）の片面に、接着剤層用塗液を塗布量が 3.0 g/m^2 となるように塗布し接着剤層塗布面を形成した。さらに接着剤層層塗布面と中間層とを密着させ、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧 175 KV 、吸収線量 4.0 Mrad の電子線を照射して接着剤層を硬化させた後、PETフィルムと保護層との間を剥離して感熱記録体を得た。

【0054】

〔実施例4〕

実施例1の感熱記録体の作製において、感熱記録体を以下のように作製した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0055】

・感熱記録体の作製

自乗平均粗さが $0.11 \mu\text{m}$ である厚さ $40 \mu\text{m}$ のPETフィルム（保護層用

塗液を塗布する直前にコロナ放電処理あり)のアンカーコート層上に、保護層用塗液と感熱記録層用塗液を、乾燥後の塗布量がそれぞれ 3.0 g/m^2 、 8.0 g/m^2 となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理した後、感熱記録層上に接着剤層用塗液を塗布量が 3.0 g/m^2 となるように塗布し接着剤層塗布面を形成した。さらに接着剤層層塗布面と合成紙(商品名: ユポFPG-80、王子油化合成紙社製)とを密着させ、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器(ESI社製)により加速電圧175KV、吸収線量 4.0 Mrad の電子線を照射して接着剤層を硬化させた後、PETフィルムと保護層との間を剥離して感熱記録体を得た。

【0056】

〔実施例5〕

実施例1で用いた保護層用塗液の代わりに下記の保護層用塗液を用い、かつ感熱記録体の作製において、感熱記録体を以下のように作製した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0057】

・保護層用塗液の調製

電子線硬化性化合物として ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート(商品名: カヤラッドDPCA-60、日本化薬社製)100部および平均粒子径 $0.8 \mu\text{m}$ のカオリン10部からなる組成物をスリーロールミルで分散して保護層用塗液を得た。

【0058】

・感熱記録体の作製

合成紙(商品名: ユポFPG-80、王子油化合成紙社製)の片面に、感熱記録層用塗液および中間層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が 8.0 g/m^2 、 3.0 g/m^2 となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して、感熱記録層および中間層を形成し、スーパーカレンダー処理した後、中間層の上に保護層用塗液を塗布量が 2.0 g/m^2 となるように塗布して保護層塗布面を形成し、自乗平均粗さが $0.11 \mu\text{m}$ である厚さ $40 \mu\text{m}$ のPETフィルム(保護層用塗液を塗布する直前にコロナ放電処理あり)のアンカーコート層と保護層塗布面とを密着

させ、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧175KV、吸収線量4.0Mradの電子線を照射して保護層を硬化させた後、PETフィルムと保護層との間を剥離して感熱記録体を得た。

【0059】

〔実施例6〕

実施例5の感熱記録体の作製において、感熱記録体を以下のように作製した以外は、実施例5と同様にして感熱記録体を得た。

【0060】

・感熱記録体の作製

合成紙（商品名：ユポFPG-80、王子油化合成紙社製）の片面に、感熱記録層用塗液および中間層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が 8.0 g/m^2 、 3.0 g/m^2 となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して、感熱記録層および中間層を形成し、スーパーカレンダー処理した後、これとは別に自乗平均粗さが $0.11\text{ }\mu\text{m}$ である厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のPETフィルム（保護層用塗液を塗布する直前にコロナ放電処理あり）のアンカーコート層上に保護層用塗液を塗布量が 2.0 g/m^2 となるように塗布し、保護層塗布面を形成した。支持体側の中間層面と保護層塗布面とを密着させ、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧175KV、吸収線量4.0Mradの電子線を照射して保護層を硬化させた後、PETフィルムと保護層との間を剥離して感熱記録体を得た。

【0061】

〔実施例7〕

実施例1の接着剤層用塗液の調製において、球状シリカを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0062】

〔実施例8〕

実施例1の感熱記録体の作製において、自乗平均粗さが $0.11\text{ }\mu\text{m}$ である厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のPETフィルムの代わりに自乗平均粗さが $0.18\text{ }\mu\text{m}$ である厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のPETフィルムを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体

を得た。

【 0 0 6 3 】

〔実施例 9〕

実施例 1 の感熱記録体の作製において、自乗平均粗さが $0.11\mu\text{m}$ である厚さ $40\mu\text{m}$ の PET フィルムの代わりに自乗平均粗さが $0.14\mu\text{m}$ である厚さ $100\mu\text{m}$ の PET フィルムを使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 6 4 】

〔比較例 1〕

実施例 1 の感熱記録体の作製において、自乗平均粗さが $0.11\mu\text{m}$ である厚さ $40\mu\text{m}$ の PET フィルムの代わりに自乗平均粗さが $0.24\mu\text{m}$ である厚さ $40\mu\text{m}$ の PET フィルムを使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 6 5 】

〔比較例 2〕

実施例 1 の感熱記録体の作製において、自乗平均粗さが $0.11\mu\text{m}$ である厚さ $40\mu\text{m}$ の PET フィルムの代わりに自乗平均粗さが $0.02\mu\text{m}$ である厚さ $40\mu\text{m}$ のアンカーコート層を有しない PET フィルムを使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 6 6 】

〔比較例 3〕

実施例 1 の保護層用塗液の調製において、カオリン（商品名：UW-90、エンゲルハード社製）の 60% スラリー 75 部の代わりにカオリン（商品名：UW-90、エンゲルハード社製）の 60% スラリー 50 部、平均粒子径 $2.1\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムの 50% スラリー 30 部と水 50 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 6 7 】

〔比較例 4〕

実施例 3 のにおいて用いた保護層用塗液の代わりに比較例 3 で用いた保護層用

塗液を用いた以外は、実施例3と同様にして感熱記録体を得た。

【0068】

かくして得られた各感熱記録体および作製過程で得られたものについて以下の評価試験を行い、その結果を表1に示した。

【0069】

〔平滑度〕

平滑度計（商品名：デジ丸王研式平滑度計、ASAHI SEIKO社製）を用いて各表面の平滑度を測定した。

【0070】

〔自乗平均粗さ〕

サーマルヘッド（抵抗値520Ω、8ドット/mm、0.15mm²/ドット、印加パルス幅2msec、印加パルス周期5msec）により80mJ/mm²（高エネルギー）のエネルギーで記録された記録部、および各表面の自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）を光波干渉式顕微鏡（商品名：ZYGO、倍率200倍、rms演算式、キャノン社製）により測定した。

【0071】

〔ヒビ割れ〕

サーマルヘッド（抵抗値520Ω、8ドット/mm、0.15mm²/ドット、印加パルス幅2msec、印加パルス周期5msec）により80mJ/mm²（高エネルギー）のエネルギーで記録された記録部のヒビ割れの有無をルーペにより目視判定した。

【0072】

〔記録画質〕

得られた感熱記録体をプリンター（商品名：UP-880、ソニー社製）の内蔵パターンでハーフトーン印字を行い、得られた記録部の画質を下記のごとく目視判定した。

☆：記録部の画質が非常に均一である。

◎：記録部の画質が均一である。

○：記録部の画質がやや不均一であるが。

△：記録部の画質が少し不均一で白抜けが僅かにある。

×：記録部の画質が不均一である。

【0073】

【表1】

	自乗平均平方根粗さ (μm)					平 滑 度 (秒)		記録画質	ヒビ割れの有無
	未記録部	記録部	平滑な面を有する基材面	接着剤層と接する最外層側	接着剤層と接する支持体側	接着剤と接する最外層側	接着剤層と接する支持体側		
実施例1	0.29	0.33	0.11	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	◎	無
実施例2	0.30	0.33	0.11	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	◎	無
実施例3	0.26	0.29	0.08	0.42	0.81	5×10^3	4×10^2	☆	無
実施例4	0.27	0.30	0.11	0.63	0.81	1×10^3	4×10^2	☆	無
実施例5	0.16	0.24	0.11	—	—	—	—	○	無
実施例6	0.17	0.25	0.11	—	—	—	—	○	無
実施例7	0.31	0.35	0.11	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	○	無
実施例8	0.41	0.43	0.18	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	○	無
実施例9	0.36	0.40	0.14	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	○	無
比較例1	0.54	0.57	0.24	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	△	無
比較例2	0.13	0.46	0.03	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	×	有
比較例3	0.56	0.58	0.11	0.51	0.45	4×10^3	75×10^2	△	無
比較例4	0.56	0.58	0.11	0.45	0.81	3×10^3	4×10^2	△	無

【 0 0 7 4 】

【発明の効果】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の感熱記録体は低エネルギーから高エネルギーに至る記録部の表面光沢性、および記録画質に優れた効果を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 記録走行性と記録画質に優れた感熱記録体を提供することにある。

【解決手段】 支持体の一方の面に、電子供与性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録層を少なくとも有する感熱記録体において、感熱記録層側の最外層を平滑な面を有する基材から転写させて形成し、かつサーマルヘッドにより 80 mJ/mm^2 のエネルギーで感熱記録層側から記録された記録部の光波干渉式顕微鏡（J I S B 0 6 5 1 - 1973 に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（J I S B 0 6 0 1 - 1982 に基づく）が $0.15 \sim 0.50 \mu\text{m}$ 以上とするものである。

【選択図】 なし

特2001-033042

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-033042
受付番号	50100181313
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成13年 2月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月 9日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 33042

【補正をする者】

【識別番号】 000122298

【住所又は居所】 東京都中央区銀座4丁目7番5号

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

【代表者】 大國 昌彦

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 請求項2

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0070

【補正方法】 変更

【補正の内容】 2

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0071

【補正方法】 変更

【補正の内容】 3

【ブルーフの要否】 要

【請求項 2】

最外層の未記録部の光波干渉式顕微鏡（J I S B 0 6 5 1 -1973に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（J I S B 0 6 0 1 -1982に基づく）が 0 . 1 5 ~ 0 . 5 0 μ mである請求項 1 記載の感熱記録体。

【0070】

〔自乗平均平方根粗さ〕

サーマルヘッド（抵抗値520Ω、8ドット/mm、0.015mm²/ドット、印加パルス幅2msec、印加パルス周期5msec）により80mJ/mm²（高エネルギー）のエネルギーで記録された記録部、および各表面の自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）を光波干渉式顕微鏡（商品名：ZYG0、rms演算式、キャノン社製）により測定した。

【0071】

〔ヒビ割れ〕

サーマルヘッド（抵抗値 $520\ \Omega$ 、8ドット/mm、 $0.015\ \text{mm}^2$ /ドット、印加パルス幅 $2\ \text{m sec}$ 、印加パルス周期 $5\ \text{m sec}$ ）により $80\ \text{mJ/mm}^2$ （高エネルギー）のエネルギーで記録された記録部のヒビ割れの有無をルーペ（ $\times 10$ 倍）により目視判定した

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-033042
受付番号	50100335905
書類名	手続補正書
担当官	野口 耕作 1610
作成日	平成13年 3月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月 9日
-------	-------------

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2001- 33042
【補正をする者】
【識別番号】 000122298
【住所又は居所】 東京都中央区銀座4丁目7番5号
【氏名又は名称】 王子製紙株式会社
【代表者】 鈴木 正一郎
【手続補正 1】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0 0 7 3
【補正方法】 変更
【補正の内容】 1
【プルーフの要否】 要

【0073】

【表1】

	自乗平均平方根粗さ (μm)					平 滑 度 (秒)		記録面質	ヒビ割れ の有無
	未記録部	記録部	平滑な面 を有する 基材面	接着剤層と接着 する最外層側	接着剤層と接着 する支持体側	接着剤と接す る最外層側	接着剤層と接 する支持体側		
実施例 1	0.29	0.33	0.11	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	◎	無
実施例 2	0.30	0.33	0.11	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	◎	無
実施例 3	0.26	0.29	0.08	0.42	0.81	5×10^3	4×10^2	☆	無
実施例 4	0.27	0.30	0.11	0.63	0.81	1×10^3	4×10^2	☆	無
実施例 5	0.16	0.24	0.11	—	<u>0.45</u>	—	<u>75×10^2</u>	○	無
実施例 6	0.17	0.25	0.11	—	<u>0.45</u>	—	<u>75×10^2</u>	○	無
実施例 7	0.31	0.35	0.11	0.33	0.45	10×10^3	75×10^2	○	無
実施例 8	0.41	0.43	0.18	<u>0.63</u>	0.45	10×10^3	75×10^2	○	無
実施例 9	0.36	0.40	0.14	<u>0.42</u>	0.45	10×10^3	75×10^2	○	無
比較例 1	0.54	0.57	0.24	<u>0.85</u>	0.45	10×10^3	75×10^2	△	無
比較例 2	0.13	0.46	<u>0.02</u>	<u>0.31</u>	0.45	10×10^3	75×10^2	×	有
比較例 3	0.56	0.58	0.11	0.51	0.45	4×10^3	75×10^2	△	無
比較例 4	0.56	0.58	0.11	0.45	0.81	3×10^3	4×10^2	△	無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-033042
受付番号	50101675288
書類名	手続補正書
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成13年11月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年11月14日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000122298]

1. 変更年月日 1996年10月21日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区銀座4丁目7番5号

氏 名 王子製紙株式会社